

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-133794

(P2001-133794A)

(43)公開日 平成13年5月18日(2001.5.18)

(51) Int. Cl. ' 識別記号 F I テーマコード' (参考)  
C02F 1/1339 505 C02F 1/1339 505 2II089

審査請求 有 該請求項の数? 01 (全5頁)

(21)出願番号	特願平11-310663	(71)出願人	000162434 協立化学産業株式会社 東京都千代田区内神田1-16-15
(22)出願日	平成11年11月1日(1999.11.1)	(72)発明者	小島一幸 東京都千代田区内神田1-16-15 協立化 学産業株式会社内
		(74)代理人	100078662 弁理士 津国 肇 (外2名) F ターム(参考) 2H089 LA15 MA04Y MA05Y NA42 NA44 NA45 PA15 TA09

(54) 【発明の名称】 LCDパネルの滴下工法用シール剤

(57) 【要約】

【課題】 液晶への汚染が極めて少なく、好ましくは真空中でアウトガスの殆ど発生しない、LCDパネル製造の滴下工法用シール剤の提供。

**【解決手段】** 液晶の比抵抗値の対数の低下量に関し、発明の詳細な説明に記載の測定方法Aに従って測定された値が、該比抵抗値の対数の8%以下となり、かつ、該液晶の相転移温度の変化量に関し、発明の詳細な説明に記載の測定方法Bに従って測定された値が、0.5℃以下となる、光硬化成分、熱硬化成分及び光硬化剤を含有する、LCDパネルの滴下工法用シール剤。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 液晶の比抵抗値の対数の低下量に関し、発明の詳細な説明に記載の測定方法Aに従って測定された値が、該比抵抗値の対数の8%以下となり、かつ、該液晶の相転移温度の変化量に関し、発明の詳細な説明に記載の測定方法Bに従って測定された値が、0.5°C以下となる、光硬化成分、熱硬化成分及び光硬化剤を含有する、LCDパネルの滴下工法用シール剤。

【請求項2】 室温下及び150°C下での減量に関し、発明の詳細な説明に記載の測定方法Cに従って測定された値が、それぞれ0.05重量%以下及び0.5重量%以下となる、請求項1記載のシール剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【従来技術】LCDパネル製造技術として、現在、滴下工法なる手段が知られており、この方法で用いられるシール剤としては、例えば、特開平9-5759号公報記載のものがある。しかし、これまでのシール剤を用いると、シール剤から液晶への汚染がある等の理由から、得られるパネルの信頼性も低いのが実状であった。

## 【0002】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、液晶への汚染が極めて少なく、好ましくは真空中でアウトガスの殆ど発生しない、LCDパネル製造の滴下工法用シール剤を提供することである。

## 【0003】

【課題を解決するための手段】本発明は、液晶の比抵抗値の対数の低下量に関し、発明の詳細な説明に記載の測定方法Aに従って測定された値が、該比抵抗値の対数の8%以下となり、かつ、該液晶の相転移温度の変化量に関し、発明の詳細な説明に記載の測定方法Bに従って測定された値が、0.5°C以下となる、光硬化成分、熱硬化成分及び光硬化剤を含有する、LCDパネルの滴下工法用シール剤に関する。

【0004】また、本発明は、室温下及び150°C下での減量に関し、発明の詳細な説明に記載の測定方法Cに従って測定された値が、それぞれ0.05重量%以下及び0.5重量%以下となる、前記シール剤に関する。

## 【0005】

【発明の実施の態様】本発明に係るシール剤に含まれる光硬化成分は、特に限定されないが、シール剤に用いられている既知の、例えば紫外線硬化成分が使用しうる。好ましくは、使用液晶との極性が背反し、分子量が比較的大きい(好ましくは400~1000の範囲)オリゴマーである。例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂とアクリル酸(又はメタクリル酸)との反応生成物である、部分アクリル化(又は部分メタクリル化)エポキシ樹脂は、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂とアクリル酸(又はメタクリル酸)との反応生成物である部分アクリル化(又は部分メタクリル化)エポキシ樹脂が挙げられる。この樹脂は、ビスフェノールA型エポキシ樹脂とアクリル酸(又はメタクリル酸)を、常法に従い、塩基性触媒の存在下で、エポキシ基2当量に対してカルボン酸基0.9~1.1当量を反応させることにより得られる。次いで、この反応生成物に、

10 樹脂が挙げられる。部分アクリル化(又は部分メタクリル化)エポキシ樹脂は、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂とアクリル酸(又はメタクリル酸)との反応生成物である部分アクリル化(又は部分メタクリル化)エポキシ樹脂が挙げられる。この樹脂は、ビスフェノールA型エポキシ樹脂とアクリル酸(又はメタクリル酸)を、常法に従い、塩基性触媒の存在下で、エポキシ基2当量に対してカルボン酸基0.9~1.1当量を反応させることにより得られる。次いで、この反応生成物に、

10 重量比で約4倍のトルエンと、同量の純水を加え、60~80°Cで1時間攪拌した後、静置して有機層と水層とに分離し、水層は除去する。この操作を3~5回繰り返し、最後に有機層を回収し残存するトルエンを真空蒸留により除去して水可溶イオン性物質を低減化処理した部分アクリル化(又は部分メタクリル化)エポキシ樹脂を精製する。上述のビスフェノールA型エポキシ樹脂の具体例として、例えば、エピコート828、834、1001、1004(油化シエルエポキシ(株)製)、エピクロン850、860、4055((大日本インキ化学

20 工業(株)製)等が挙げられる。これら原料樹脂の中で、水可溶イオン性物質の低減化処理(以下、高純度化処理という)を行った樹脂が好ましく、例えばエピクロン850S((大日本インキ化学工業(株)製)等が好適である。

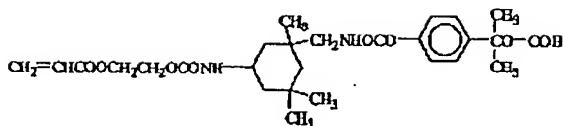
【0006】次に、本発明に係るシール剤に含まれる熱硬化成分は、特に限定されないが、シール剤に用いられている既知のものが使用しうる。例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(好ましくは分子量が400以上のもの)が挙げられる。ビスフェノールA型エポキシ樹脂

30 の具体例として、例えば、エピコート828、834、1001、1004(油化シエルエポキシ(株)製)、エピクロン850、860、4055((大日本インキ化学工業(株)製)等が挙げられる。これら原料樹脂の中で、水可溶イオン性物質の低減化処理(以下、高純度化処理という)を行った樹脂が好ましく、例えばエピクロン850S、860((大日本インキ化学工業(株)製)等が好適である。

【0007】次に、本発明に係るシール剤に含まれる光開始剤は、特に限定されず、様々なものが使用されうる。好ましくは、使用液晶と相溶性が乏しく、またそれ自身での光照射時の分解物もガス化しないようなものである。例えば、次の化合物が挙げられ、EYレジンKR-02(ライトケミカル(株)製)という商品名で入手可能である:

## 【0008】

## 【化1】



【0009】熱硬化成分としてエポキシ樹脂を用いた場合、潜在性エポキシ硬化剤を含有することが好ましい。

潜在性硬化剤として、反応温度でガス化しにくいものがより好ましく、具体的には、イ) メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルフォン等の芳香族アミン類、ロ) ジシアノジアミド、ハ) キュアゾールOR、キュアゾールCN、キュアゾールAZINE(四国化成工業(株)製)に代表されるイミダゾール誘導体及びニ) 有機酸ジヒドラジド等が挙げられる。特に、特殊有機酸ジヒドラジド、具体的にはアミニキュアーヴDH、-LDH、-UDH〔味の素

(株) ] が好ましい。潜在性硬化剤についての高純度化処理方法としては、①メタノール、②メタノールと有機溶剤の混合溶液、③メタノールと純水の混合溶液のいずれかを用いて加温しながら溶解し、充分な攪拌を加えた後、濾過操作を繰り返し、乾燥して精製する方法を用いることができる。

〔0010〕本発明に係るシール剤は、無機充填剤を配合してもよい。この無機充填剤として具体的には、合成シリカ、タルク等を挙げることができる。この成分についても必要に応じて高純度化処理を行うが、この方法としては純水を用いた洗浄を繰り返すことで所望の精製品を得ることができる。配合液の濃度を調製する摺变剤、接着性を改良するためのカップリング剤、添加剤、所定のギャップを確保するためのスペーサー等を配合してもよい。摺变剤としては、具体的には、無水珪酸、接着性改良のためのシランカップリング剤としては、ビニルシラン、エポキシシラン、アミノシラン、メルカブトシラン等の単独又は組み合わせ、添加剤としては、主としてブタジエン-アクリルニトリル共重合体の変性オリゴマー等、ギャップ出しのスペーザーとしては、所定のサイ

$$= \frac{\log(\text{ペール新添加の使用品比抵抗}) - \log(\text{ペール既存添加の使用品比抵抗})}{\log(\text{ペール既存添加の使用品比抵抗})} \times 100$$

### [0015] 測定方法B

アンプル瓶にシール剤0.3g入れ、液晶1mlを加える。この瓶を100℃オープンに1時間投入しその後放置して室温(25℃)に戻ってからDSCセルに液晶部分を入れ昇温速度10℃/分で測定しピーク温度を測定する。なお、本発明においては、熱分析装置DT-40(島津製作所製)を使用した。

【0016】測定方法Aに従い、本発明に従うシリル剤を液晶に添加した場合の、この液晶の比抵抗値の対数の低下量は、比抵抗値の対数の5%以下となるのが好ましく、2%以下となるのがより好ましく、1%以下となることが特に好ましい。また、測定方法Bに従い、本発明

ズに調整されたポリマービーズ等が、例として挙げられる。

【0011】本発明に係るシール剤は、水可溶イオン性物質の含有量が、イオン電導度で $20\ \mu S/cm$ 以下であることが好ましく、 $15\ \mu S/cm$ 以下であることがより好ましい。このイオン電導度は、例えば(株)堀場製作所製の導電率計を用いて測定される。また、本発明に係るシール剤は、粘度が $200,000\sim1,000,000\ mPa\cdot s$ の範囲にあることが好ましい。ここで、この粘度は、 $25^{\circ}C$ 下で、例えば、東機産業E H型粘度を用いて測定したものである。

【0012】本発明の本質は、以下の測定方法A及びBに従ってシール剤を液晶に入れたときには、液晶の比抵抗値の対数の低下量に関しては、硬化物及び液体について、前記比抵抗値の対数の8%以下となり、かつ、前記液晶の相転移温度の変化量に関しては、0.5℃以下となるシール剤を用いる点にある。

### 【0013】測定方法A

アンプル瓶にシール剤0.3g入れ、液晶1mlを加える。この瓶を100°Cオープンに1時間投入しその後放置して室温(25°C)に戻ってから液体電極に液晶部分を入れ、10Vの電圧をかけ、10分後の液晶(硬化物及び液体について)の比抵抗値( $\Omega \text{ cm}$ )を測定する。なお、本発明においては、東陽テクニカ比抵抗測定装置、エレクトロメーター-6517(ケースラー社製)、液体電極LE21(安藤電気製)を使用した。本発明に係

[0014]

〔数1〕

に従うシール剤を液晶に添加した場合の、この液晶の相転移温度の変化量が、0.3℃以下となるのが好ましい。

【0017】また、本発明のより好ましい態様は、シリル剤が、以下の測定方法Cに従った測定値が、室温下での減量は0.05重量%以下であり、150℃下での減量は0.5重量%以下であるものである。

### [0018] 測定方法C

TGセルにシラー剤を10mg入れ、室温(25°C)及び150°Cで1時間置いた後の重量減少率を測定する。なお、本発明においては、サーモプラス TG8120(リガク製)を使用した。

【0019】また、測定方法Cに従った室温下での減量は、元の重量に対して0.02重量%以下であることが好ましく、0.01重量%以下であることがより好ましい。そして、150℃下での減量は、元の重量に対して0.2重量%以下であることが好ましく、0.1重量%以下であることがより好ましい。

## 【0020】

【実施例】以下に、本発明に係るシール剤の実施例を挙げる。ただし、本発明は、下記例に限定されるものではなく、また、下記例以外の態様については、当業者が、使用する液晶との関係で上記測定方法に従い試験を行えば容易に実施可能である。

## 【0021】実施例1～3

表1に示す成分及び量（単位は重量%）で、実施例1～3のシール剤を作製した。なお、部分部分メタクリルエポキシ樹脂は、特開平5-295087号公報の合成例で調製されたものを用いた。そして、これら成分は、下記のように高純度処理を施したものである。部分メタクリルエポキシ樹脂に関しては、最終洗浄時の処理純水の電気伝導度が一定値に低下するまで、超純水により繰り返し洗浄した。最後に、150℃、2500Paで1時間減圧処理を行い、アウトガス成分を除去した。また、エピクロン860及び850Sに関しては、150℃、2500Paで1時間減圧処理を行ってアウトガス成分を除去した。ACRエポキシR-1415に関しては、最終洗浄時の処理純水の電気伝導度が一定値に低下するまで、超純水により繰り返し洗浄した。最後に、150℃、2500Paで1時間減圧処理を行い、アウトガス成分を除去した。また、ジクロロベンチルアクリレートに関しては、160℃、133Paで減圧蒸留を行った。ビスフェノールAジメタクリレートに関しては、最終洗浄時の処理純水の電気伝導度が一定値に低下するまで、超純水により繰り返し洗浄した。最後に、150℃、2500Paで1時間減圧処理を行い、アウトガス成分を除去した。アミキュアーヴDHに関しては、メタノールで加温溶解し300メッシュフィルター処理後、再結晶処理を行い、60℃、133Paで減圧乾燥処理を行った。

り返し洗浄した。最後に、150℃、2500Paで1時間減圧処理を行い、アウトガス成分を除去した。また、エピクロン860及び850Sに関しては、150℃、2500Paで1時間減圧処理を行ってアウトガス成分を除去した。ACRエポキシR-1415に関しては、最終洗浄時の処理純水の電気伝導度が一定値に低下するまで、超純水により繰り返し洗浄した。最後に、150℃、2500Paで1時間減圧処理を行い、アウトガス成分を除去した。また、ジクロロベンチルアクリレートに関しては、160℃、133Paで減圧蒸留を行った。ビスフェノールAジメタクリレートに関しては、最終洗浄時の処理純水の電気伝導度が一定値に低下するまで、超純水により繰り返し洗浄した。最後に、150℃、2500Paで1時間減圧処理を行い、アウトガス成分を除去した。アミキュアーヴDHに関しては、メタノールで加温溶解し300メッシュフィルター処理後、再結晶処理を行い、60℃、133Paで減圧乾燥処理を行った。

## 【0022】

## 【表1】

20

	実施例1	実施例2	実施例3
部分メタクリル化エポキシ樹脂	40	40	40
エピクロン850S	15	15	15
エピクロン860			15
ACRエポキシR-1415	5	5	5
KR-02	2	2	2
アミキュアーヴDH	15	16	16
SS-16（大販化成シリカ）	20	21	21
KBM-403	1	1	1
KBE-1003	1		
粘度 (mPa·s)	350000	350000	900000
接着強度 (N/cm) 常態	11.7	9.8	9.8
PCT 20H後	19.0	19.6	20.6
抽出水伝導度 (μS/cm)	10.0	9.8	9.5
150℃アウトガス量 (%) 硬化物	0.1	0.05	0.05
状体	0.1	0	0
直角アウトガス量 (%) 状体	0.02	0	0
N.I.点変化 (℃) 硬化物	0	0	0
状体	0.3	0.3	0.2
吸湿比抵抗値 (Ω·cm) (ブランク 1.9E13)	1.5E13	1.5E13	1.7E13
状体	1.6E13	1.6E13	1.6E13
比抵抗値の低下率 (%) 硬化物	0.6	0.8	0.4
状体	0.8	0.8	0.6
パネル試験 配向異常	○	○	○

【0023】次に、図1に従って、得られた実施例1～3のシール剤を用いたパネル製造法を説明する。まず、工程①に示すように、実施例1～3のシール剤【使用直前に、ギャップ剤PF-50 (5 μm) を1重量%添加】を、塗布幅0.3mm、高さ30μmで、ガラス上にディスペンス塗布した。その後、工程②に示すように、液滴(LI-4792)を所定量滴下し、その後、工

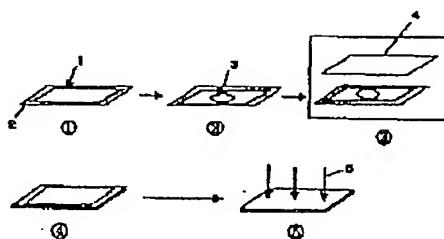
程④に示すように、減圧下 (13.3Pa) でガラスを貼り合わせた。そして、工程④に示すように、貼り合わせたものを真空より取り出し、数分間で5μmまでギャップ出しを行った。そして、工程⑥に示すように、紫外線を照射 (2000mJ) した後、圧縮ジグなしで120℃で60分加熱することにより本硬化させて、パネルを得た。

【0024】得られたパネルについて、既知の方法に従い、接着強度や配向異常試験等を行い、その結果を表1に示す。このように、本発明に係るシール剤は、LCDパネル、例えば低電圧駆動 TFTパネル、垂直配向TFTパネルの製造に適したものである。

である。  
【符号の説明】  
1 シール剤  
2、4 ガラス  
3 液晶  
5 紫外線

【図1】本発明に係るシール剤の使用方法を示したもの

【図1】



JP-2001-133794E

[Title of the Invention]      SEALING AGENT FOR DROPPING  
                                  PROCESS OF LCD PANEL

[Abstract]

[Object] To provide a sealing agent which hardly contaminates a liquid crystal and preferably produces no gas under vacuum for the dropping process in the production of a LCD panel.

[Solving Means] The sealing agent for the dropping process of a LCD panel contains a photosetting component, thermosetting component and photosetting agent and has the following properties. The value measured according to the measurement method A described in the detailed description of the invention relating to the decrease in the logarithm of the specific resistance of the liquid crystal is 8% or less of the logarithm of the specific resistance, and the value measured according to the measurement method B described in the detailed description of the invention relating to the change amount of the phase transition temperature of the liquid crystal is 0.5 °C or less.

[Claims]

[Claim 1] A sealing agent for a liquid crystal dropping method for LCD panels which comprises a photosetting component, a thermosetting component and a photosetting

agent, characterized in that the reduction in the logarithm of the specific resistance of liquid crystals as determined by Measurement Method A described in the Detailed Description of the Invention is 8% or less, and the change in the phase transition temperature of the liquid crystals as determined by Measurement Method B in the Detailed Description of the Invention is 0.5 °C or less.

[Claim 2] The sealing agent according to claim 1, characterized in that the reductions in weight at room temperature and at 150 °C as determined by Measurement Method C described in the Detailed Description of the Invention are 0.05 weight % or less and 0.5 weight % or less, respectively.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Description of the Related Art]

As a technique of producing LCD panels, a means called LC (Liquid Crystal) dropping method is known at present, and the sealing agent used in this technique includes the agent described in e.g. Japanese Unexamined Patent Publication No. 9-5759. However, when the conventional sealing agent is used, the resulting panels are poor in reliability under the presence circumstances because of contamination of liquid crystals with the sealing agent, etc.

[0002]

[Problems to be Solved by the Invention]

The object of this invention is to provide a sealing agent for LC dropping method for LCD panels with the least contamination of liquid crystals and the least outgassing preferably in vacuum.

[0003]

[Means for Solving the Problems]

That is, this invention relates to a sealing agent for LC dropping method for LCD panels which comprises a photosetting component, a thermosetting component and a photosetting agent, characterized in that the reduction in the logarithm of the specific resistance of liquid crystals as determined by Measurement Method A described in the Detailed Description of the Invention is 8% or less, and the change in the phase transition temperature of the liquid crystals as determined by Measurement Method B in the Detailed Description of the Invention is 0.5 °C or less.

[0004]

Further, the present invention relates to the sealing agent characterized in that the reductions in weight at room temperature and 150 °C as determined by Measurement Method C described in the Detailed Description of the Invention are 0.05 weight % or less and 0.5 weight % or less, respectively.

[0005]

[Description of the Embodiments]

Although the photosetting component contained in the sealing agent of this invention is not particularly limited, known photosetting components used in sealing agents, for example UV-curing components can be used. The photosetting component is preferably an oligomer having a relatively large molecular weight (preferably in the range of 400 to 1000) with opposite polarity to that of liquid crystals used. The photosetting component includes e.g. a partially acrylated (or partially methacrylated) epoxy resin that is a reaction product of bisphenol A type epoxy resin with acrylic acid (or methacrylic acid). The partially acrylated (or partially methacrylated) epoxy resin includes e.g. a partially acrylated (or partially methacrylated) epoxy resin that is a reaction product of bisphenol A type epoxy resin with acrylic acid (or methacrylic acid). This resin is obtained in a usual manner by reacting bisphenol A type epoxy resin with acrylic acid (or methacrylic acid), that is, by reacting 2 equivalents of epoxy group with 0.9 to 1.1 equivalents of carboxylic acid group in the presence of a basic catalyst. Then, this reaction product are added with 4-fold (by weight) excess toluene and an equal volume of pure water, and the mixture is stirred at 60 to 80 °C for 1 hour, then left and separated into organic and aqueous layers, and the aqueous layer is removed. This operation is repeated 3 to 5 times, and finally the organic layer is

recovered and then subjected to distillation in vacuum to remove residual toluene. By treatment of reducing water-soluble ionic substances in the manner described above, the partially acrylated (or partially methacrylated) epoxy resin is purified. Preferable examples of the bisphenol A type epoxy resin include Epicoat 828, 834, 1001, 1004 (Yuka Shell Epoxy Co., Ltd.), Epichlone 850, 860, 4055 (Dainippon Ink and Chemicals, Incorporation), etc. Among these raw resins, those resins which were subjected to the treatment of reducing water-soluble ionic substances (referred to hereinafter as highly purifying treatment) are preferable, and for example Epichlone 850S (Dainippon Ink and Chemicals, Incorporation) or the like is preferable.

[0006]

The thermosetting component contained in the sealing agent of the invention is not particularly limited, but known thermosetting components used in sealing agents can be employed. The thermosetting component includes e.g. bisphenol A type epoxy resin (preferably having a molecular weight of 400 or more). Examples of the bisphenol A type epoxy resin include Epicoat 828, 834, 1001, 1004 (Yuka Shell Epoxy Co., Ltd.), Epichlone 850, 860, 4055 (Dainippon Ink and Chemicals, Incorporation), etc. Among these raw resins, those resins subjected to the treatment of reducing water-soluble ionic substances (referred to hereinafter as highly

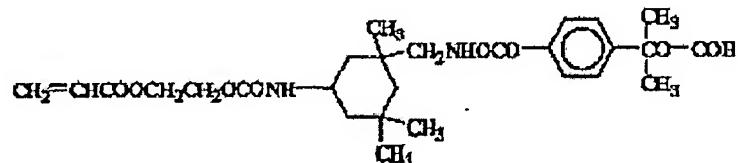
purifying treatment) are preferable, and for example Epichlone 850S, 860 (Dainippon Ink and Chemicals, Incorporation), etc. are preferably used.

## [0007]

The photo-initiator (photosetting agent) contained in the sealing agent of the invention is not particularly limited, and various photosetting agents can be used. Preferably, the photosetting agent is poor in compatibility with the liquid crystals used, and, upon decomposition upon light irradiation, its products are not gasified. For example, the photosetting agent is made of the following compound, which is available under the trade name EY Resin KR-02 (manufactured by Light Chemical Co., Ltd.):

## [0008]

## [Formula 1]



## [0009]

When an epoxy resin is used as the thermosetting component, a potential epoxy-curing agent is preferably contained. As the potential curing agent, a material hardly gasified at the reaction temperature is more preferable, and specifically the potential curing agent includes A) aromatic

amines such as methaphenylene diamine, diaminodiphenyl methane and diaminodiphenyl sulfone, B) dicyandiamide, C) imidazole derivatives represented by Curezole OR, Curezole CN and Curezole AZINE (Shikoku Chemicals Corporation) and D) organic acid dihydrazides. In particular, special organic acid dihydrazides, specifically Amicure-VDH, Amicure-LDH, Amicure-UDH (Ajinomoto Co., Ltd.) are preferable. The method usable for the highly purifying treatment of the potential curing agent involves dissolving it under heating in any one of ① methanol, ② a mixed solvent of methanol and an organic solvent and ③ a mixed solvent of methanol and deionized water, then sufficiently stirring the solution, filtering it, repeating the above steps, and drying the filtrate obtained above, to give a purified potential curing agent.

[0010]

The sealing agent of the invention may be blended with an inorganic filler. Specifically, this inorganic filler includes synthetic silica, talc etc. This component is also subjected if necessary to the highly purifying treatment where the inorganic filler is repeatedly washed with deionized water to give the desired purified product. The sealing agent may be blended with a thixotropic agent for regulating the concentration of the blended solution, a coupling agent for improving adhesion, an additive, and a

spacer for securing a predetermined gap. Specifically, the thixotropic agent includes silicic anhydride; the silane-coupling agent for improving adhesion includes vinyl silane, epoxy silane, amino silane, mercapto silane or mixtures thereof; the additive includes modified oligomers composed essentially of butadiene-acrylonitrile copolymers; and the spacer for gapping includes polymer beads adjusted to a predetermined size.

[0011]

The content of the water-soluble ionic substances in the sealing agent of this invention, in terms of ionic conductivity, is preferably at most 20  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , more preferably at most 15  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . This ionic conductivity can be measured by a conductivity meter produced by e.g. Horiba, Ltd. The viscosity of the sealing agent in this invention is preferably in the range of 200,000 to 1,000,000 mPa.s. This viscosity is measured at 25 °C or less by e.g. an EH-type viscometer produced by Toki Sangyo.

[0012]

This invention is characterized in that after the sealing agent is placed in liquid crystals, the reduction in the logarithm of the specific resistance of the liquid crystals (cured product and liquid) as determined by Measurement Method A below is 8% or less, while the change in the phase transition temperature of the liquid crystals

as determined by Measurement Method B below is 0.5 °C or less.

[0013]

Measurement Method A

0.3 g of the sealing agent is introduced into an ampoule, and 1 ml of liquid crystal is added to it. This ampoule is placed in an oven at 100 °C for 1 hour, left and returned to room temperature (25 °C), then the liquid crystal is placed in liquid electrodes, an voltage of 10 V is applied across the electrodes, and after 10 minutes, the specific resistance  $\Omega\text{cm}$ ) of the liquid crystals (cured product and liquid) is measured. In this invention, a specific resistance-measuring device from Toyo Technica, an electrometer 6517 (manufactured by Keithley Ltd.), a liquid electrode LE21 (Ando Electric Co., Ltd.) were used. In this invention, the "reduction in the logarithm of the specific resistance of the liquid crystals" is calculated according to the following formula:

[0014]

[Equation 1]

Reduction (%) in the logarithm of the specific resistance of the liquid crystals=[log(specific resistance of the used liquid crystals to which the sealing agent was not added)-log(specific resistance of the used liquid crystals to which the sealing agent was added)/(log(specific

resistance of the used liquid crystals to which the sealing agent was not added) ] \*100

[0015]

Measurement Method B

0.3 g of the sealing agent is introduced into an ampoule, and 1 ml of liquid crystal is added to it. This ampoule is placed in an oven at 100 °C for 1 hour, then left and returned to room temperature (25 °C), and the liquid crystals are placed in a DSC cell and measured for their peak temperature at a heating rate of 10°C /min. In this invention, a thermal analyzer DT-40 (Shimadzu Corporation) was used.

[0016]

The reduction in the logarithm of the specific resistance of the liquid crystals to which the sealing agent of the invention was added, as determined by Measurement Method A, is preferably 5% or less, more preferably 2% or less and most preferably 1% or less. In addition, the change in the phase transition temperature of the liquid crystals to which the sealing agent of the invention was added, as determined by Measurement Method B, is preferably 0.3 °C or less.

[0017]

In a more preferable embodiment of the invention, the reductions in weight at room temperature and at 150 °C, as

determined by Measurement Method C below, are 0.05 weight % or less and 0.5 weight % or less, respectively.

[0018]

Measurement Method C

10 mg of the sealing agent is placed in a TG cell and left at room temperature (25 °C) or at 150 °C for 1 hour, and then the reduction in weight is measured. In this invention, Thermo Plus TG8120 (Rigaku) was used.

[0019]

The reduction in the weight of the sealing agent at room temperature according to Measurement Method C is preferably 0.02% by weight or less, more preferably 0.01% by weight or less relative to the original weight. The reduction in the weight at 150 °C is preferably 0.2% by weight or less, more preferably 0.1% by weight or less relative to the original weight.

[0020]

[EXAMPLES]

Hereinafter, the sealing agent of this invention is described by reference to the Examples. However, the present invention is not limited to the following examples, and other modes than the following examples can be easily carried out by those skilled in the art after testing the used liquid crystals by the measurement methods described above.

[0021]

[Examples 1 to 3]

The sealing agents in Examples 1 to 3 were prepared using the components and amounts shown in Table 1 (unit: weight %). The partially methacrylated epoxy resin used was a resin prepared in Synthesis Example in Japanese Patent Laid-Open No. 5-295087. These components are subjected to the highly purifying treatment as described below. The partial methacrylated epoxy resin was washed repeatedly with ultra-pure water until the electrical conductance of the ultra-pure water used in the final washing was lowered to a predetermined level. Finally, the resin was outgassed by treatment under reduced pressure at 2500 Pa at 150 °C for 1 hour. Epichlone 860 and 850S were outgassed by treatment under reduced pressure at 2500 Pa at 150 °C for 1 hour. ACR Epoxy R-1415 was washed repeatedly with ultra-pure water until the electrical conductance of the ultra-pure water used in the final washing was lowered to a predetermined level. Finally, the resin was outgassed by treatment under reduced pressure at 2500 Pa at 150 °C for 1 hour. Dicyclopentynyl acrylate was distilled at 160 °C under reduced pressure at 133 Pa. Bisphenol A dimethacrylate was washed repeatedly with ultra-pure water until the electrical conductance of the ultra-pure water used in the final washing was lowered to a predetermined level. Finally, it

was outgassed by treatment under reduced pressure at 2500 Pa at 150 °C for 1 hour. Amicure-VDH was dissolved by heating in methanol, filtered through a 300-mesh filter, re-crystallized and dried at 60 °C under reduced pressure at 133 Pa.

[0022]

[TABLE 1]

	Example 1	Example 2	Example 3
Partially methacrylated epoxy	40	40	40
Epichlone 850S	15	15	15
Epichlone 860			
ACR Epoxy R1415	5	5	5
KR-02	2	2	2
Amicure-VDII	16	16	16
SS-16 (Osaka Kasei Silica)	20	21	21
KBM-403	1	1	1
KBE-1003	1		
Viscosity (mPa.s)	350000	350000	900000
Bond strength      Ordinary state	11.7	9.8	9.8
After PCT20H	19.6	19.6	20.6
Electrical conductance of extracting water (μS/cm)	10.0	9.8	9.5
Outgassing at 150 °C Cured product	0.1	0.05	0.05

liquid	0.1	0	0
Outgassing at room temperature (%)	0.02	0	0
Change in Ni point (°C) cured product	0	0	0
liquid	0.3	0.3	0.2
Reduction in logarithm of specific resistance (%) Cured product (Blank 1.9E13)	1.5E13	1.5E13	1.7E13
liquid	1.6E13	1.6E13	1.6E13
Reduction in logarithm of specific resistance (%) Cured product liquid	0.8	0.8	0.4
liquid	0.8	0.8	0.6
Panel test on abnormality in orientation	o	o	o

[0023]

Now, the method of producing panels by using the sealing agents obtained in Examples 1 to 3 is described. First, as shown in step ①, the sealing agent in each of Examples 1 to 3 (just before use, the gapping agent PF-50 (5 µm) was added in an amount of 1% by weight) was applied with a dispenser onto a glass to form a coating of 0.3 mm in width and 30 µm in height on the glass. Thereafter, as shown in step ②, the liquid crystal (ZLI-4792) was dropped in a predetermined amount, and thereafter, as shown in step ③, the glass was attached to another glass under reduced pressure (13.3 Pa). Thereafter, as shown in step ④, the

attached product was taken out from the atmosphere under reduced pressure and then gapped for a few minutes to give a 5  $\mu\text{m}$  gap between the glasses. Thereafter, as shown in Step ⑤, the product was irradiated with UV rays (2000 mJ) and heated at 120 °C for 60 minutes without using a clamping jig, to give a panel.

[0024]

The resulting panel was examined for its bond strength and for its abnormality in orientation according to known methods. The results are shown in Table 1. The sealing agent of this invention is suitable for production of LCD panels such as low-voltage-driving TFT panels and vertically oriented TFT panels.

[Brief Description of the Drawings]

[Fig. 1]

FIG. 1 shows the method of using the sealing agent of the invention.

[Reference Numerals]

- 1: sealing agent
- 2, 4: glass
- 3: liquid crystal
- 5: ultraviolet ray